

0 - 777551

На правах рукописи

**Сафарова Ирина Ильгисовна**

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ  
4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА ИЗ ИЗОБУТИЛЕНСОДЕРЖАЩИХ ФРАКЦИЙ**

**05.17.04 – Технология органических веществ**

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Казань – 2009**

Работа выполнена в Научно-технологическом центре ОАО «Нижнекамскнефтехим» и в ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Лиакумович Александр Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Вильданов Азат Фаридович

кандидат технических наук, с. н. с.  
Захарова Людмила Зиевна

Ведущая организация: Уфимский государственный нефтяной  
технический университет, г. Уфа

Защита состоится « 17 » июня 2009 г. в 10 часов на  
заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «Казанский  
государственный технологический университет» по адресу:

420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке  
Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан « 16 » июня 2009 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000547761

Ученый секретарь  
диссертационного совета

*Черезова*

Е.Н. Черезова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Интенсивный рост производства резиновых технических изделий, в особенности изделий шинной промышленности, требуют создания прочной и непрерывно расширяющейся сырьевой базы для производства синтетического изопренового каучука (СКИ). Цены на СКИ, как правило, равны ценам на натуральный каучук или несколько выше. Доля себестоимости мономера составляет около 70 % от общей себестоимости СКИ, следовательно уменьшить затраты на производство каучука можно только сократив себестоимость изопрена. На сегодняшний день, основным промышленным методом производства изопрена является его синтез из изобутилена и формальдегида через промежуточное получение 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД). Реакция конденсации изобутилена и формальдегида, в результате которой образуется ДМД, относится к числу жидкофазных гетерогенных каталитических процессов. Взаимная нерастворимость водного слоя, содержащего формальдегид и катализатор, и углеводородного, содержащего изобутилен, — является основной проблемой рассматриваемого процесса. Гетерогенность реакционной системы обуславливает низкую конверсию исходных реагентов и образование достаточно большого количества побочных продуктов. В условиях промышленного синтеза это увеличивает расходные коэффициенты по сырью и снижает производительность реактора по целевому продукту. Кроме невысокой селективности и скорости процесса конденсации изобутилена и формальдегида в условиях промышленного производства ДМД в качестве одного из недостатков необходимо отметить и высокое содержание изобутилена (15–18 %) в отработанной  $C_4$ -фракции после синтеза ДМД. Рецикл указанной фракции с таким высоким содержанием изобутилена резко ухудшает показатели стадии дегидрирования изобутана в изобутилен и газоразделения.

В связи с непрерывным ростом цен на энергоносители и нефтехимическое сырье необходимость оптимизации существующей технологии производства ДМД, направленной на более полное извлечение исходных реагентов, прежде всего изобутилена, и повышение селективности процесса приобретает особую актуальность.

**Цель работы.** Совершенствование технологии производства ДМД, направленное на повышение выхода целевого продукта и снижение расходных норм по сырью. Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

- 1) Исследование основных закономерностей реакции конденсации изобутилена и формальдегида в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) различных классов;
- 2) Установление общего механизма влияния ПАВ на протекание реакции;
- 3) Разработка технологии выделения концентрированного изобутилена из отработанной после синтеза ДМД  $C_4$ -фракции методом получения и последующего разложения алкил-трет-бутиловых эфиров.

**Научная новизна.** Впервые исследована реакция синтеза ДМД в присутствии ПАВ. Показано, что добавки ПАВ неионогенного и анионоактивного типов увеличивают скорость реакции конденсации изобутилена с формальдегидом и селективность образования ДМД. Активирующее действие ПАВ объясняется образованием микроэмульсии в реакционной смеси и проявлением эффекта мицеллярного катализа.

**Практическая значимость.** Разработана эффективная технология получения ДМД с использованием ПАВ, включающая дополнительный узел выделения изобутилена из отработанной  $C_4$ -фракции и возвратом его на стадию синтеза ДМД. Предлагаемая технология предполагает снижение расходных коэффициентов по сырью на 10 % и увеличение выработки ДМД на 1,6 т/час. Введение узла извлечения изобутилена позволит снизить концентрацию изобутилена в возвратной на дегидрирование  $C_4$ -фракции с 15 до 2 %.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка и нефтехимия – 2007» (г. Уфа, 2007), региональной научно-практической конференции «Современные проблемы химии и защиты окружающей среды» (г. Чебоксары, 2007), а также ежегодных научных сессиях Казанского государственного технологического университета, 2007-2008 гг.

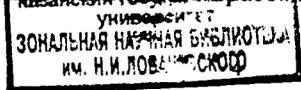
**Публикации работы.** По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в журналах, рекомендуемых перечнем ВАК для размещения материалов диссертаций, 4 тезисов докладов в материалах научных конференций, получен патент РФ.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы из 129 наименований. Работа изложена на 143 страницах машинописного текста, включающего 29 таблиц и 27 рисунков.

**Объекты и методы исследований.** Используемые реагенты: формалин, изобутан-изобутиленовая фракция, ортофосфорная кислота, неонолы АФ<sub>9</sub>-10, АФ<sub>9</sub>-16, АФ<sub>9</sub>-25, альфаолефисульфат натрия (АОС), алкилэтоксисульфат натрия, (СФЭТ-3), оксизетилированный жирный спирт (АЕ-7), триэтилбензиламмоний хлорид (ТЭБАХ), диэтилпропенилбензиламмоний хлорид (ДЭП-БАХ), лаурилбетаин (БЕТАПАВ), диоксановые спирты (Оксаль Т-66), метил- и этил-трет-бутиловые эфиры (МТБЭ и ЭТБЭ), метанол технический, спирт этиловый технический, сульфокатиониты К2620, КСМ-2 12/80, n-гептан.

В работе использованы современные физико-химические методы исследований: масс-спектропия электронного удара и химической ионизации, газовая хроматография, а так же химические методы анализа функциональных групп.

Автор выражает глубокую признательность и благодарность д.т.н. Сафину Д. Х., к.т.н. Кузьмину В. З. за помощь и поддержку при выполнении работы, а также всему коллективу лаборатории алкилирования и окислительных процессов НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим» за помощь, оказанную при выполнении экспериментальной части работы.





## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и новизна работы, определена цель исследования.

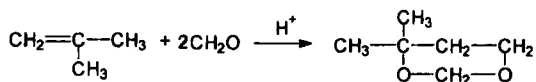
В первой главе приведен аналитический обзор литературного и патентного материала, посвященного вопросам синтеза ДМД из изобутилена и формальдегида и извлечению изобутилена из низкоконцентрированных изобутиленсодержащих фракций методом получения и последующего разложения алкил-трет-бутиловых эфиров.

Рассмотрен механизм реакции конденсации изобутилена с формальдегидом в присутствии кислотного катализатора, изложены кинетические закономерности процесса, показано, что скорость конденсации изобутилена с формальдегидом описывается уравнением второго порядка, в котором порядок реакции по каждому реагенту равен 1, значение константы скорости при 70 °С составляет  $9,62 \times 10^3$  л/моль·мин. Показано, что основными недостатками процесса являются низкие конверсии сырья и селективность, обусловленные гетерогенностью реакционной массы.

Во второй главе приведены физико-химические характеристики веществ, представлены методы исследований, описаны лабораторные установки и порядок проведения экспериментов.

Третья глава посвящена исследованию процесса получения ДМД в присутствии ПАВ.

Процесс образования ДМД основан на реакции взаимодействия изобутилена с формальдегидом в присутствии кислотных катализаторов.



В результате предварительных экспериментов по изучению влияния температуры на процесс конденсации изобутилена с формальдегидом было установлено, что оптимальной температурой является 90–100 °С, снижение температуры синтеза ниже рекомендуемого значения характеризовалось более низкими конверсиями исходных реагентов, а увеличение свыше – способствовало усилению реакции гидролиза целевого продукта реакции – ДМД, снижая тем самым селективность процесса.

Изучаемая реакция протекает в гетерофазной системе «углеводород-вода», поэтому необходимо было исключить влияние диффузионного фактора. Исследование изменения конверсии изобутилена от интенсивности перемешивания реакционной массы показало, что оптимальная частота работы встряхивающего устройства, при которой обеспечивалось снятие каких либо диффузионных торможений и установление равновесного распределения реагентов между фазами, составляет 200 мин<sup>-1</sup>.

Для оценки влияния природы и концентрации ПАВ на процесс взаимодействия изобутилена с формальдегидом использовались два класса ПАВ: неионогенный - оксиэтилированный изононилфенол со степенью оксиэтилирова-

ния 10 (неонол марки АФ<sub>9</sub>-10) и анионактивный - альфаолефинсульфонат натрия, формулы R-SO<sub>3</sub>Na, где R=C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> (АОС). Выбор данных ПАВ определялся их доступностью и распространенностью. Неонолы и АОС являются крупнотоннажными товарными продуктами отечественного производства, выпускаемыми на ОАО «Нижнекамскнефтехим» и ОАО «Нэфис-косметикс» (г. Казань). Исследовано изменение концентрации исходных реагентов и основных продуктов реакции от концентрации ПАВ в интервале от критической концентрации мицеллообразования (ККМ) до 0,05 моль/л в водном слое исходной реакционной массы (ККМ для АФ<sub>9</sub>-10 – 0,0004 моль/л, для АОС – 0,00016 моль/л). Показано, что с увеличением концентрации ПАВ в интервале от ККМ до 0,03 моль/л возрастает конверсия исходных реагентов (рис. 1) и селективность реакции (рис. 2). Наиболее ярко влияние ПАВ проявляется для мольного отношения изобутилен: формальдегид = 1 : 2,0, где величина снижения выхода ВПП (рис. 3) составила 17–24 %. Увеличение концентрации ПАВ свыше 0,03–0,04 моль/л не оказывало влияние на процесс. Полученные данные позволили сделать вывод о положительном влиянии АФ<sub>9</sub>-10 и АОС на исследуемый процесс и определить их оптимальную концентрацию – 0,04 моль/л.

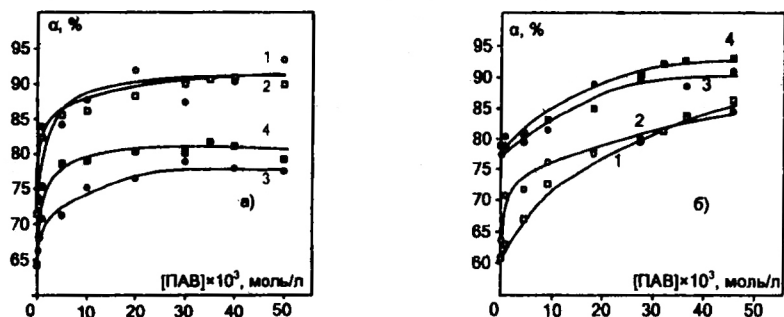


Рис. 1 – Зависимость конверсии ( $\alpha$ ) исходных реагентов от концентрации ПАВ: изобутилена – 1, 2; формальдегида – 3, 4.  $[iC_4H_8]:[CH_2O]$ , мольн.: а – 1:2,0; б – 1:1,5; АФ<sub>9</sub>-10 – 1, 4; АОС – 2, 3.  $t$  – 90 °С,  $\tau$  – 240 мин,  $[H_3PO_4]$  = 2,5 % мас.

Следующий этап работы заключался в изучении влияния ПАВ (АФ<sub>9</sub>-10 и АОС) на скорость протекания процесса конденсации изобутилена с формальдегидом. Кинетические кривые изменения концентрации изобутилена демонстрируют (рис. 4), что расходование изобутилена при использовании ПАВ происходит в два раза быстрее, чем в опыте без добавок. Аналогичные данные получены при изучении скорости изменения концентрации формальдегида (рис. 5).

С увеличением скорости расходования исходных реагентов пропорционально возрастала и скорость накопления целевых продуктов реакции ДМД и триметилкарбинола (ТМК) (рис. 5 и 6). ТМК, подвергаясь дегидратации в водной фазе реакционной среды, служит источником формирования изобутилена в

реакционной массе и тем самым, способствует селективному связыванию формальдегида. Поэтому в данном случае ТМК можно отнести к условно целевому

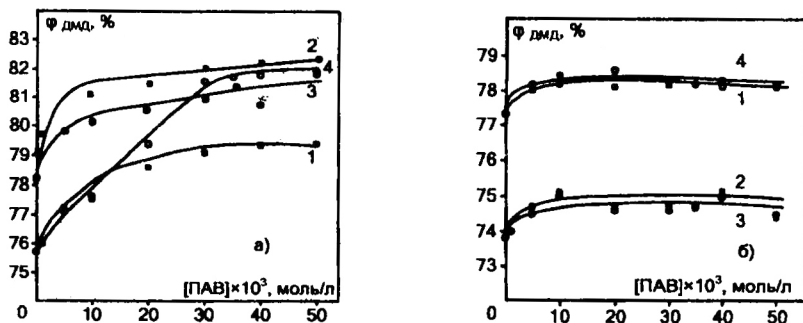


Рис. 2 – Зависимость селективности ( $\phi$ ) процесса от концентрации ПАВ.  $[iC_4H_8]:[CH_2O]$ , мольн.: а – 1: 2,0; б – 1:1,5; АОС:  $\phi$  ДМД по  $CH_2O$  – 1,  $\phi$  ДМД по  $iC_4H_8$  – 2, АФ<sub>9-10</sub>:  $\phi$  ДМД по  $CH_2O$  – 4,  $\phi$  ДМД по  $iC_4H_8$  – 3.  $t$  – 90 °С,  $\tau$  – 240 мин,  $[H_3PO_4] = 2,5$  % мас.

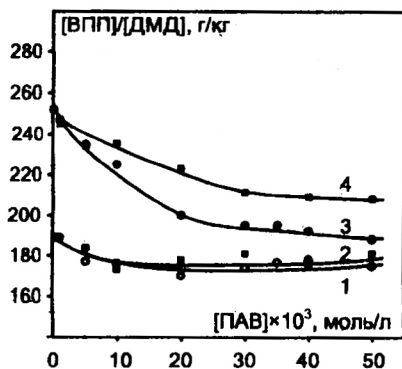


Рис. 3 – Зависимость выхода ВПП от концентрации ПАВ: АФ<sub>9-10</sub> – 1, 3; АОС – 2, 4.  $[iC_4H_8]:[CH_2O]$ , мольн.: 1:1,5 (1, 2); 1:2,0 (3, 4).  $t$  – 90 °С,  $\tau$  – 240 мин,  $[H_3PO_4] = 2,5$  % мас.

и остается на постоянном уровне, в то время как в опытах без добавок ПАВ кривая ВПП имеет возрастающий характер на протяжении всего опыта.

Представленная динамика расходования исходных реагентов и накопления продуктов реакции показала, что в присутствии ПАВ скорость процесса увеличивается, что позволяет сократить продолжительность реакции. На осно-

продукту, сопутствующему основному продукту реакции – ДМД. В условиях мольного избытка изобутилена кривые накопления ТМК носят возрастающий характер на протяжении всей продолжительности эксперимента. Это позволяет сделать вывод о смещении равновесия реакции гидратации вправо при увеличении концентрации изобутилена, что закономерно для протекания гидратации олефина в условиях реакции Принса.

Кривые накопления высококипящих побочных продуктов (ВПП) (рис. 7) демонстрируют, что в присутствии ПАВ интенсивный рост ВПП наблюдается лишь в начале синтеза. С увеличением продолжительности опыта рост ВПП прекращается

вании полученных данных было принято, что оптимальная продолжительность процесса в присутствии ПАВ может составить 200 – 240 мин.

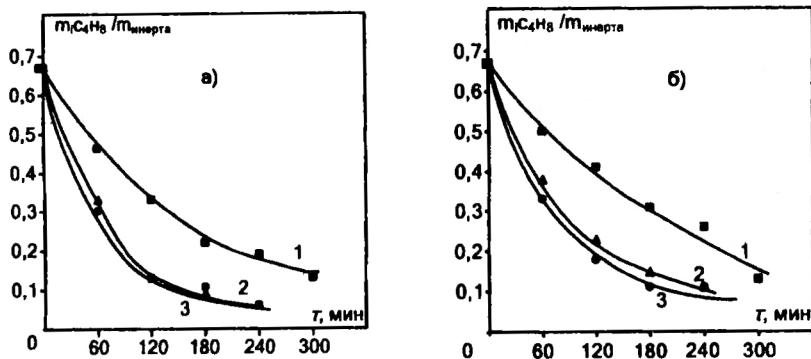


Рис. 4 – Изменение концентрации изобутилена во времени.  $[iC_4H_8]:[CH_2O]$ , мольн.: а – 1: 2,0; б – 1:1,5. В отсутствие ПАВ – 1; АОС – 2, АФ<sub>9</sub>-10 – 3.  $[ПАВ] = 0,04$  моль/л,  $t = 90$  °С,  $[H_3PO_4] = 2,5$  % мас.

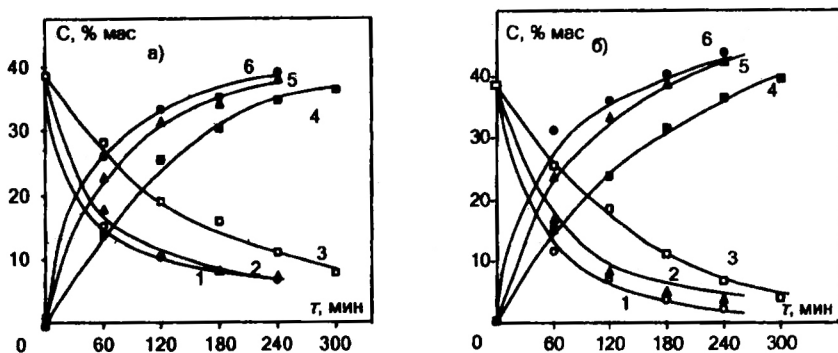


Рис. 5 – Изменение концентрации (С) формальдегида (1-3) и ДМД (4-6) во времени.  $[iC_4H_8]:[CH_2O]$ , мольн.: а – 1,0; 2,0; б – 1,0;1,5. В отсутствие ПАВ – 3, 4; АОС – 2, 5; АФ<sub>9</sub>-10 – 1, 6.  $[ПАВ] = 0,04$  моль/л,  $t = 90$  °С,  $[H_3PO_4] = 2,5$  % мас.

Исследование процесса продолжили в присутствии других представителей ПАВ:

а) неионогенных ПАВ – оксигетилированных изононилфенолов различных марок – АФ<sub>9</sub>-16, АФ<sub>9</sub>-25, где цифра в названии марки соответствует степени оксигетилирования, оксигетилированных высших жирных спиртов  $C_{12}$ - $C_{14}$  со степенью оксигетилирования 7 (АЕ-7);

б) ионных ПАВ: анионных – алкилэтоксисульфата натрия, формулы  $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SO}_3\text{Na}$ , где  $\text{R}=\text{C}_{12}-\text{C}_{14}$  (СФЭТ-3), катионных – водорастворимых четвертичных аммониевых солей: триэтилбензиламмоний хлорида (ТЭБАХ) и диэтилропилбензиламмоний хлорида (ДЭПБАХ);

в) амфотерного ПАВ – лаурилбетаина (БЕТАПАВ).

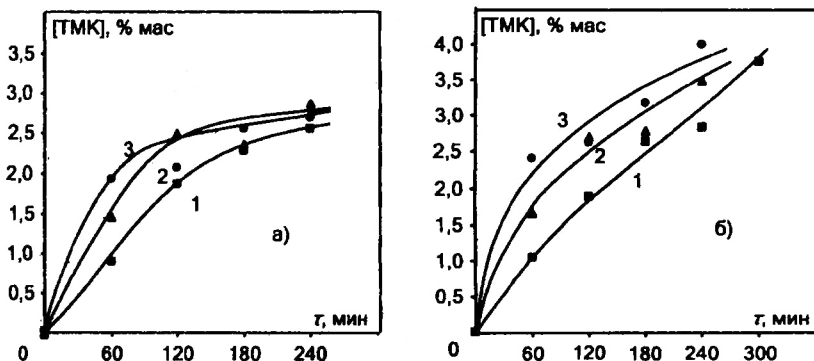


Рис. 6 – Изменение концентрации ТМК во времени.  $[\text{iC}_4\text{H}_8]:[\text{CH}_2\text{O}]$ , мольн.: а – 1:2,0; б – 1:1,5. В отсутствие ПАВ – 1; АОС – 2; АФ<sub>9</sub>-10 – 3.  $[\text{ПАВ}] = 0,04$  моль/л,  $t = 90^\circ\text{C}$ ,  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 2,5\%$  мас.

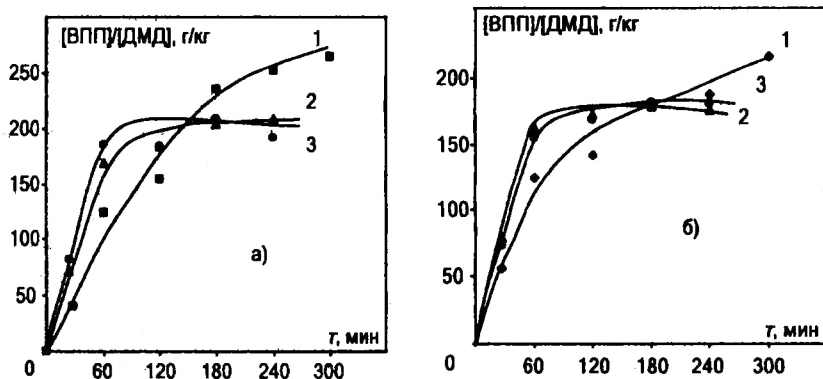


Рис. 7 – Изменение концентрации ВПП во времени.  $[\text{iC}_4\text{H}_8]:[\text{CH}_2\text{O}]$ , мольн.: а – 1:2,0; б – 1:1,5. В отсутствие ПАВ – 1; АОС – 2; АФ<sub>9</sub>-10 – 3.  $[\text{ПАВ}] = 0,04$  моль/л,  $t = 90^\circ\text{C}$ ,  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 2,5\%$  мас.

Аналогично испытаниям с АФ<sub>9</sub>-10 и АОС в присутствии других представителей неионогенных и анионных ПАВ наблюдалось (табл. 1) увеличе-

ние конверсии исходных реагентов в пределах 12–25 %.

Таблица 1 – Конверсия ( $\alpha$ ) исходных реагентов и селективность ( $\varphi$ ) образования целевых продуктов реакции синтеза ДМД с использованием различных ПАВ.  $t - 90^\circ\text{C}$ ;  $\tau - 240$  мин;  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 2,5$  % мас;  $[\text{ПАВ}] = 0,04$  моль/л

$[\text{C}_4\text{H}_8]:$ $[\text{CH}_2\text{O}]$ , мольн.	Наименование компонента	Без ПАВ	АФ-10	АФ-16	АФ-25	АЕ-7	СФЭТ-3	АОС	ТЭБАХ	ДЭПАХ	БЕТАПАВ
1:2,0	$\alpha_{\text{CH}_2\text{O}}$ , %	64,3	81,1	77,8	85,7	85,8	87,6	77,9	62,6	65,2	73,3
	$\alpha_{\text{C}_4\text{H}_8}$ , %	71,4	90,9	86,3	83,6	83,8	86,0	90,3	73,0	71,0	85,5
	ФДМД по $\text{CH}_2\text{O}$ , %	75,7	81,8	79,7	79,9	82,3	81,8	79,0	74,8	75,1	72,9
	ФДМД по $\text{C}_4\text{H}_8$ , %	78,2	80,7	78,2	77,8	78,3	79,4	79,0	77,5	78,6	78,8
	ФТМК по $\text{C}_4\text{H}_8$ , %	9,1	8,5	9,7	10,0	10,5	9,8	9,9	9,4	8,6	9,5
	Ф(ДМД+ТМК) по $\text{C}_4\text{H}_8$ , %	87,3	89,2	87,9	87,8	88,8	89,2	88,9	86,9	87,2	88,3
	$\Sigma$ ВПП, г/кг ДМД	252	192	203	208	174	192	209	265	259	272
1:1,5	$\alpha_{\text{CH}_2\text{O}}$ , %	78,7	93,9	93,8	91,6	91,8	93,2	88,3	75,5	76,0	81,1
	$\alpha_{\text{C}_4\text{H}_8}$ , %	60,7	83,8	84,4	80,2	80,7	85,3	83,4	60,7	60,5	79,1
	ФДМД по $\text{CH}_2\text{O}$ , %	77,3	78,1	78,9	79,1	78,6	77,9	78,5	75,9	75,8	74,9
	ФДМД по $\text{C}_4\text{H}_8$ , %	73,8	75,7	74,0	78,4	79,4	73,5	75,6	74,2	74,7	70,6
	ФТМК по $\text{C}_4\text{H}_8$ , %	9,0	11,4	11,4	10,7	10,9	10,2	9,9	11,3	11,7	9,4
	Ф(ДМД+ТМК) по $\text{C}_4\text{H}_8$ , %	82,8	87,1	85,4	89,1	90,3	83,7	85,5	85,5	86,4	80,0
	$\Sigma$ ВПП, г/кг ДМД	188	181	174	168	178	187	176	210	213	221

В присутствии неионогенных и анионоактивных ПАВ для молярного отношения изобутилен: формальдегид = 1:2,0 имело место увеличение селективности образования ДМД по формальдегиду на 4–6 %, при этом селективность процесса по изобутилену сохранялась на уровне эксперимента без добавки ПАВ. И, наоборот, для молярного отношения изобутилен: формальдегид = 1:1,5 характерно повышение селективности процесса по изобутилену на 3–5 % и сохранение селективности расходования формальдегида. Катионоактивные ПАВ не оказывали влияния на процесс. Так конверсия реагентов при использовании катионоактивных ПАВ – ТЭБАХ и ДЭПАХ сохранялась на уровне опыта без добавок. Амфотерный ПАВ – БЕТАПАВ повышал конверсию исходных реагентов, однако, при этом наблюдалось снижение селективности процесса по формальдегиду и увеличение выхода тяжелых продуктов.

Все использованные ПАВ относятся к водорастворимым соединениям и в процессе синтеза ДМД будут находиться в водном слое реакционной среды. В условиях промышленного процесса вспенивание реакционной массы может привести к нежелательным последствиям, приводящим к сбою технологических режимов и неэффективной работе оборудования. Учитывая высокую пенообразующую способность ПАВ, была проведена оценка вспенивания водного слоя реакционной массы синтеза ДМД в присутствии - АФ-10, АФ-16, АЕ-7, СФЭТ-3, АОС, ТЭБАХ. Испытания проводились на приборе Росс-Майлса. Было установлено, что присутствие ПАВ в реакционной массе несколько повышает

ее вспениваемость при комнатной температуре. При повышении температуры до 90 °С повышенного пенообразования не наблюдалось, устойчивость пены существенно снижалась и соответствовала уровню значений для раствора без ПАВ. При этом АОС характеризовался сравнительно более низкими значениями пенообразования и устойчивости пены среди всех исследованных добавок, что в условиях промышленной реализации процесса имеет особую значимость.

Поскольку на действующем производстве в реакторы синтеза ДМД кроме С<sub>4</sub>-фракции и формалина подаются рецикловые потоки с узла разделения реакционной массы (водный слой после упарки, «широкая» фракция углеводородов, экстракт из водного слоя), была смоделирована технология промышленного производства ДМД. Загрузка компонентов рассчитывалась с учетом всех поступающих в промышленный реактор материальных потоков. Анализ полученных данных (табл. 2) показал, что использование добавки АОС в условиях моделирования промышленной технологии получения ДМД позволяет повысить селективность процесса.

Таблица 2 – Конверсия исходных реагентов и выход тяжелых продуктов синтеза ДМД в условиях моделирования промышленной технологии. [АОС] = 0,04 моль/л, [iC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]:[CH<sub>2</sub>O] = 1:1,5 мольн., τ – 240 мин, [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>] = 2,5 % мас.

t, °С	Наименование показателя	Без ПАВ	АОС	рецикл 1	рецикл 2
90	α <sub>CH<sub>2</sub>O</sub> , %	66,4	68,9	68,6	68,8
	α <sub>iC<sub>4</sub>H<sub>8</sub></sub> , %	75,8	77,1	77,4	77,7
	ΣВПП, г/кг ДМД	338	290	288	287
100	α <sub>CH<sub>2</sub>O</sub> , %	84,3	88,3	87,8	88,4
	α <sub>iC<sub>4</sub>H<sub>8</sub></sub> , %	77,4	79,5	80,2	79,6
	ΣВПП, г/кг ДМД	430	325	329	328

Так при температурах 90 и 100 °С выход тяжелых продуктов снизился на 14 и 24 %, соответственно. В результате двукратного рецикла АОС в реактор синтеза с рецикловым водным слоем, высокая селективность процесса сохранялась.

В связи с тем, что в условиях моделирования промышленной технологии в присутствии АОС повышение конверсии исходных реагентов было незначительным (не более 3–4 %), было предположено, что вводимые на производстве с рецикловыми потоками водного слоя диоксановые спирты, участвуют в гомогенизации реакционной массы. В результате дополнительных исследований влияния диоксановых спиртов (Оксаль Т-66) на протекание реакции синтеза ДМД, где сравнивались результаты опытов на основе «чистого сырья» (формалин и С<sub>4</sub>-фракция) и добавок, было установлено (табл. 3, 4), что диоксановые спирты (добавка 10 % мас. Оксаль Т-66) увеличивают конверсию исходных реагентов, но существенно понижают селективность процесса.

Таким образом, присутствие в рецикловом водном слое диоксановых спиртов, что имеет место в промышленной технологии, позволяет интенсифицировать процесс превращения исходных реагентов, увеличивая при этом долю

их неселективного превращения. Введение же в такую реакционную массу дополнительно ПАВ в виде АОС позволяет сбалансировать это отрицательное влияние диоксановых спиртов, повышая селективность процесса за счет снижения выхода ВПП на 14–24 % (табл. 2).

Таблица 3 – Составы дегазированных реакционных масс, полученных в присутствии различных добавок, %, мас;  $[iC_4H_8]:[CH_2O] = 1:1,5$  мольн;  $t - 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\tau - 240$  мин;  $[H_3PO_4] = 2,5\text{ \% мас.}$

Наименование компонента	Без добавок	[Оксаль Т-66] 10 % мас	[АОС] 0,04 моль/л	[АФ <sub>9</sub> -10] 0,04 моль/л
ТМК	2,84	3,63	3,49	4,00
ДМД	36,41	38,07	42,50	44,04
ВПП	6,83	8,32	7,49	7,98

Таблица 4 – Конверсия исходных реагентов и выход тяжелых продуктов реакции синтеза ДМД в опытах с различными добавками;  $[iC_4H_8]:[CH_2O]=1:1,5$  мольн;  $t - 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\tau - 240$  мин;  $[H_3PO_4] = 2,5\text{ \% мас.}$

Наименование показателя	Без добавок	[Оксаль Т-66] 10 % мас	[АОС] 0,04 моль/л	[АФ <sub>9</sub> -10] 0,04 моль/л
$\alpha_{CH_2O}, \%$	78,7	86,3	88,3	93,9
$\alpha_{iC_4H_8}, \%$	60,7	70,0	83,4	83,8
$\Sigma$ ВПП, г/кг ДМД	188	209	176	181

Влияние ПАВ на изучаемый процесс можно объяснить образованием микроэмульсии и проявлением эффектов мицеллярного катализа или межфазного переноса. Для оценки вклада этих эффектов в реакции конденсации изобутилена с формальдегидом была проведена работа по определению поверхностной активности применяемых добавок. По изотермам межфазного натяжения (на границах раздела «вода – гептан», «водный слой реакционной массы синтеза ДМД – гептан») были рассчитаны величины ККМ, предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$ , работы адсорбции  $W_a$ , посадочной площадки молекулы  $S_m$  (табл. 5, 6).

Исследование поверхностно-активных характеристик ПАВ показало примерно равную поверхностную активность добавок за исключением катионоактивного ПАВ – ТЭБАХ, для которого величины ККМ и предельной адсорбции существенно выше. Данный продукт характеризуется наихудшей среди всех исследованных ПАВ способностью снижения поверхностного натяжения. Сравнение полученных адсорбционных характеристик на границе раздела «водный слой реакционной массы синтеза ДМД – гептан» с аналогичными показателями на границе раздела «вода – гептан», показывает (табл. 5 и 6), что в случае водного слоя заметно возрастает величина ККМ для обоих исследованных ПАВ. Для АОС наблюдается существенное снижение величины предельной адсорбции и увеличение посадочной площадки молекулы, что свидетельствует об изменении ориентации гидрофильной и гидрофобной частей в водном слое по сравнению с водой.



Таблица 5 – Адсорбционные параметры ПАВ на границе «вода – гептан»

Наименование ПАВ	$С_{\text{КМ}} \times 10^4$ , моль/л	$\Gamma_{\infty} \times 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	$S_0 \times 10^{15}$ , м <sup>2</sup>	$W_a$ , кДж/моль	$G_{\text{КМ}}$ , дин/см <sup>2</sup>
АОС	1,57	5,39	3,08	43,28	7,17
СФЭТ-3	1,93	5,50	3,02	43,63	6,87
АФ <sub>9</sub> -10	4,02	3,70	4,49	43,57	4,75
АФ <sub>9</sub> -12	2,43	3,10	5,36	44,65	5,55
АФ <sub>9</sub> -14	2,89	3,30	5,03	44,50	5,73
АФ <sub>9</sub> -16	1,26	3,00	5,54	44,33	7,51
АЕ-7	6,20	3,69	4,50	42,30	7,71
ТЕБАХ	23,00	9,32	1,78	44,38	29,01
БЕТАПАВ	2,20	4,61	3,60	43,50	4,60

Таблица 6 – Адсорбционные параметры ПАВ на границе «водный слой реакционной массы синтеза ДМД – гептан»

Наименование	АОС	АФ <sub>9</sub> -10
$С_{\text{КМ}} \times 10^4$ , моль/л	4,15	11,90
$\Gamma_{\infty} \times 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	0,95	3,70
$S_0 \times 10^{15}$ , м <sup>2</sup>	17,51	4,48
$W_a$ , кДж/моль	39,90	33,90
$G_{\text{КМ}}$ , дин/см <sup>2</sup>	3,37	3,09

Согласно теории обращенного межфазного катализа, ПАВ можно рассматривать как вещество, осуществляющее транспорт изобутилена из углеводородной фазы в водную. Это может обеспечиваться образованием интермедиата изобутилена с диссоциированной молекулой ПАВ или захватом молекулы изобутилена гидрофобной полостью спирали образованной оксиэтильными цепями неионогенных ПАВ. Для обеспечения условий межфазного катализа достаточно мономерной формы ПАВ. Однако было показано, что оптимальная концентрация ПАВ составляет 0,04 моль/л, что существенно выше области ККМ любого из использованных ПАВ. Известно, что в точке ККМ наблюдается ассоциация молекул ПАВ (мицеллообразование), и увеличение концентрации ПАВ выше ККМ способствует формированию большего количества агрегатов и их укрупнению. Таким образом, учитывая, что эффект воздействия добавок проявляется при их концентрациях существенно превышающих ККМ, механизм межфазного переноса в данном случае маловероятен.

ПАВ в рассматриваемой системе могут быть агрегированы в виде мицелл различного типа – сферических, цилиндрических, ламелярных, а также образовывать новую псевдофазу – микроэмульсию, за счет адсорбции и ориентации молекул ПАВ на поверхностях раздела и образования граничной фазы, способной отделить от воды микрокапли масла. С точки зрения проявления эффектов мицеллярного катализа изобутилен, являясь слабо полярным соединением, со-

любилизируясь ионными мицеллами ПАВ, будет располагаться внутри их гидрофобного ядра (рис. 8). Положительно заряженная частица протонированного формальдегида  $\text{CH}_2\text{OH}^+$  в водной фазе в зависимости от заряда мицеллы может либо притягиваться, либо отталкиваться от нее. В случае диссоциации в водной фазе анионоактивного ПАВ, образуется отрицательно заряженная мицелла, солюбилизирующая молекулы изобутилена,  $\text{CH}_2\text{OH}^+$  - ионы, согласно теории электронного взаимодействия, будут стремиться к поверхностному слою отрицательно заряженной мицеллы. Эти явления способствуют увеличению концентрации реагирующих веществ на поверхности мицеллы, что приведет к увеличению скорости реакции конденсации изобутилена с формальдегидом.

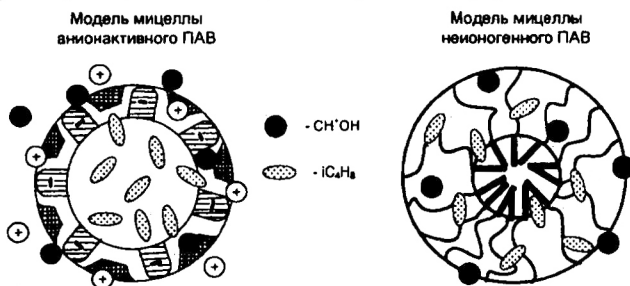


Рис.8 - Схематическое изображение мицелл анионоактивных и неионогенных ПАВ.

В случае образования мицеллы неионогенными ПАВ, она будет также иметь слабо отрицательный заряд в результате поляризации дифильной структуры молекул неионогенных ПАВ, что будет способствовать притяжению протонированной частицы формальдегида. Интересной особенностью неионогенных мицелл, содержащих полиоксиэтиленовые группы, является то, что эти мицеллы содержат объемистую оболочку, которая служит местом эффективной солюбилизации, эта область может быть сравнима по своему значению с углеводородным ядром. Таким образом, в мицелле неионогенных ПАВ солюбилизованный изобутилен будет концентрироваться не только в углеводородном ядре, а также и на поверхности раздела мицелла – вода. Отсутствие двойного электрического слоя такой мицеллы будет компенсироваться тем, что изобутилен находится не только в центре ядра мицеллы, но и на ее поверхности, где и происходит непосредственно взаимодействие реагентов.

В случае мицелл, образованных катионоактивными ПАВ, их заряд будет положительным, что должно способствовать отталкиванию катиона от поверхности мицеллы. В результате солюбилизованный изобутилен будет экранирован от оксиметиленкарбокатиона, что приведет к снижению скорости реакции. Однако, в проведенных исследованиях не наблюдалось явного процесса ингибирования реакции в присутствия катионоактивных ПАВ. Поэтому было предположено, что в данном случае, кроме мицеллярных эффектов возможно проявление других факторов, влияющих на массообмен гидрофильной и гидро-

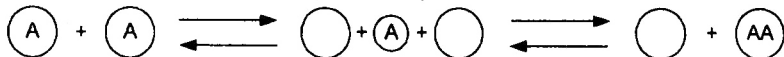
фобной фаз реакционной среды, обусловленные образованием в системе микроэмульсии.

Компоненты микроэмульсии могут перераспределяться между каплями необычайно быстро в процессах двух типов:

1) Соударение капель, сопровождающейся временным слиянием капель в одну большую каплю (синтез) с последующим распадом большой капли (деление)



2) Частичное разрушение капель с потерей ее фрагментов, которые могут далее включаться в другие капли путем коагуляции



где А – молекула или ион (может быть химическим реагентом).

Вероятно, что вкладом микроэмульсионных факторов нивелируется эффект ингибирования процесса мицеллярным катализом в присутствии катионных ПАВ. В случае применения других типов ПАВ положительные эффекты микроэмульсии и мицеллярного катализа действуют в совокупности.

В **четвертой главе** представлены результаты исследования процесса извлечения изобутилена из отработанной С<sub>4</sub>-фракции синтеза ДМД через получение и последующее разложение алкил-трет-бутиловых эфиров (АТБЭ).

Проведенные исследования процесса синтеза ДМД показали, что использование ПАВ существенно повышает конверсию исходных реагентов, что позволяет снизить концентрацию изобутилена в отработанной С<sub>4</sub>-фракции. Однако, даже в условиях максимально достигнутой конверсии изобутилена на уровне 90 – 93 %, отработанная углеводородная С<sub>4</sub>-фракция содержит в своем составе 5 – 8 % мас изобутилена. Технологическая проработка вариантов извлечения изобутилена методом синтеза АТБЭ показала, что данная технология вписывается в оборудование и технологическую схему существующей на ОАО «Нижнекамскнефтехим» установки синтеза метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ). В последние годы в мировой практике прослеживается тенденция перепрофилирования установок производства МТБЭ для получения этил-трет-бутилового эфира (ЭТБЭ), что связано с большой доступностью этанола (биотоплива) и экологическими проблемами применения МТБЭ. В связи с этим было проведено сравнительное исследование процессов синтеза МТБЭ и ЭТБЭ с позиции возможности осуществления синтеза ЭТБЭ на установке производства МТБЭ.

Для оценки реакционной способности метанола и этанола были исследованы реакции указанных спиртов с изобутиленом. Определение кинетических характеристик этих реакций проводилось в температурном интервале 50–80 °С с использованием в качестве катализатора образца макропористого сульфокатионита КСМ-2 12/80. Анализ полученных данных показал, что во всех опытах основным продуктом реакции является соответствующий эфир, ТМК присутст-

вует в незначительных количествах, олигомеры изобутилена отсутствуют.

Исходя из общепринятого механизма электрофильного присоединения спиртов по кратным связям, с использованием кинетического уравнения гомогенного катализа были определены константы скоростей реакций синтеза эфиров (табл. 7).

Таблица 7 – Значения констант скоростей реакций синтеза МТБЭ и ЭТБЭ. [кат] = 0,009 – 0,139 моль/л, [спирт]:[iC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], мольн. (1,1 – 1,2):1,  $\tau$  = 180 – 420 мин.

Температура, °С	Константа скорости, л · моль <sup>-1</sup> · мин <sup>-1</sup>	
	МТБЭ	ЭТБЭ
50	0,05	0,08
60	0,13	0,14
70	0,32	0,50
80	0,78	0,85

Установлено, что скорость реакции взаимодействия изобутилена с этанолом во всем диапазоне температур выше, чем с метанолом. Глубина превращения сырья в эфиры определяется термодинамическим равновесием. Экспериментально определены равновесные степени превращения изобутилена в реакциях синтеза МТБЭ и ЭТБЭ (табл. 8).

Таблица 8 – Равновесные степени превращения изобутилена в реакции синтеза эфиров. [кат] = 0,009–0,139 моль/л, [спирт]:[iC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], мольн. (1,1–1,2):1  $\tau$  = 180 – 420 мин.

Температура, °С	Конверсия изобутилена, %	
	МТБЭ	ЭТБЭ
50	94,8	93,2
60	92,8	86,9
70	90,0	86,6
80	86,7	83,9
90	–	80,4

Как было установлено, равновесная степень превращения изобутилена в реакции образования ЭТБЭ незначительно отличается от значений полученных для реакции синтеза МТБЭ (не более 3 – 4 %) – это означает, что процесс получения ЭТБЭ практически без технологических реконструкций может быть налажен на установке синтеза МТБЭ.

В результате предварительного изучения процесса разложения МТБЭ в реакторе периодического действия была установлена равновесная степень превращения эфира, которая не превышала 25 – 26 % ( $t$  = 110 – 120 °С,  $P$  = 1,5 – 2,0 МПа). Для смещения равновесия реакции в сторону образования продуктов было организовано разложение эфира в жидкой фазе при невысоком давлении (0,1 – 0,2 МПа), обеспечивающем переход образующегося изобутилена в газо-

вую фазу. Эксперименты проводили с применением в качестве катализаторов сульфированной ионообменной смолы фирмы «Bayer» (Lanxess) марки K-2621.

Таблица 9 – Условия проведения экспериментов, основные технологические показатели и состав продуктов реакции разложения МТБЭ в режиме работы установки, обеспечивающем отвод продуктов реакции в виде газовой фазы.  $v = 0,75 \text{ ч}^{-1}$ .

t, °C	P, МПа	Дистиллят				Куб					поток/ куб	$\alpha$ , %	$\Phi_{\text{снв}}$ , %	$\Phi$ , %
		ДМЭ	СН <sub>3</sub> ОН	iC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	МТБЭ	СН <sub>3</sub> ОН	iC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	МТБЭ	ТМК	Димеры				
90	0,10	1,54	1,28	95,44	1,70	10,65	3,84	86,00	0,25	0,22	1/6,9	24,9	24,7	99,2
100	0,14	1,10	1,03	95,82	2,74	19,37	2,78	77,26	0,15	0,38	1/3,0	41,4	40,9	98,8
110	0,17	4,51	2,34	90,63	2,48	34,61	2,50	60,47	1,04	0,98	1/1,2	64,6	63,9	98,9
120	0,20	4,94	2,72	90,04	2,25	47,78	2,93	46,27	1,03	1,27	1/0,9	80,0	78,6	98,3

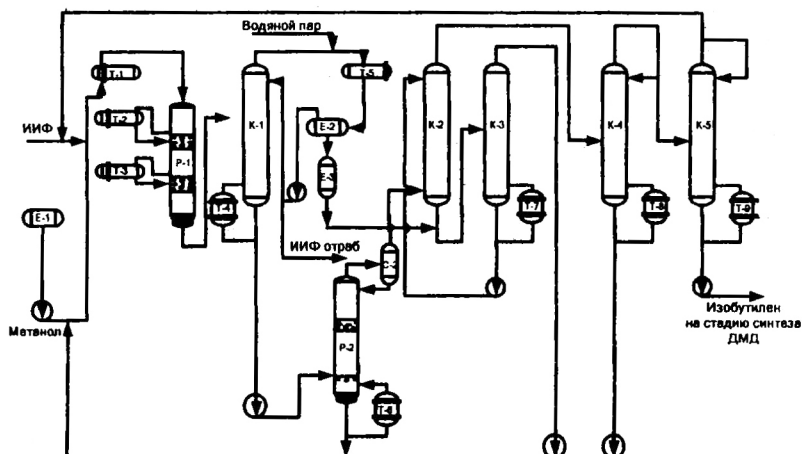
Анализ результатов исследований (табл. 9) показал, что при температурах 110 – 120 °C и давлении 0,17 – 0,20 МПа разложение МТБЭ протекает достаточно интенсивно, конверсия эфира достигает 80,0 % (t – 120 °C). Селективность процесса в исследованном интервале температур и давлений остается высокой 98 – 99 %, при этом максимально достигнутый выход изобутилена составил 78,6 %. Таким образом, в качестве оптимальных условий проведения процесса разложения МТБЭ можно привести t = 110 – 120 °C, P = 0,17 – 0,20 МПа.

В пятой главе представлена технологическая схема производства ДМД, где предусмотрена подача ПАВ и технология выделения изобутилена из отработанной C<sub>4</sub>-фракции с рециклом концентрированного изобутилена в реактор синтеза ДМД. Разработанная технология получения ДМД состоит из двух технологических узлов: узла синтеза ДМД, узла синтеза и разложения МТБЭ.

Узел синтеза ДМД аналогичен технологической схеме действующего на ОАО «Нижнекамскнефтехим» производства ДМД. Для ввода ПАВ в реакционную зону нет необходимости в проведении модернизации данной технологической схемы или аппаратного оформления. Для приготовления раствора ПАВ предполагается использовать узел приготовления катализатора. Водные растворы ПАВ и катализатора могут готовиться периодически в одном аппарате с мешалкой. Для этого расчетное количество ПАВ загружается в аппарат, предварительно заполненный на 30 – 60 % паровым конденсатом с температурой 60 – 80 °C. При загрузке ПАВ мешалка включается в работу для обеспечения равномерного перемешивания и выравнивания концентрации раствора или включается насос на циркуляцию.

Технологическая схема процессов синтеза и разложения МТБЭ представлена на рис. 9. Синтез МТБЭ ведется в реакторе шахтного типа (поз. Р-1) с тремя реакционными зонами, работающими в адиабатическом режиме с промежу-

точным охлаждением реакционной массы до 55 °С. Процесс разложения МТБЭ осуществляется в реакторе-ректификаторе (поз. Р-2). Процесс протекает при давлении верха в аппарате не более 0,2 МПа и температуре куба 120 °С.



Е-1 – емкость для метанола, Т - (1 - 9) – теплообменники, Р-1 – реактор синтеза МТБЭ, К-1 – колонна выделения МТБЭ, Р-2 – реактор разложения МТБЭ, Е-2 – флегмовая емкость, Е-3 – емкость для водно-метанольной смеси, С-2 – сепаратор, К-2 – колонна водной отмывки, К-3 – колонна выделения метанола, К-4 – колонна выделения изобутилена, К-5 – колонна очистки изобутилена от ДМЭ.

Рис. 9 – Принципиальная технологическая схема синтеза и разложения МТБЭ.

В соответствии с входящими материальными потоками действующего на ОАО «Нижекамскнефтехим» промышленного производства ДМД, по данным конверсии и селективности, полученным в результате проведенных исследований, был рассчитан материальный баланс и расходные нормы сырья для получения 1 т ДМД.

Предлагаемая технология позволит снизить расходные коэффициенты по сырью на 10 %. За счет повышения конверсии реагентов и селективности процесса, можно ожидать увеличения выработки ДМД на 1,6 т/ч, что составляет около 11 % от общей выработки данного процесса. Ожидаемое снижение выхода тяжелых продуктов около 1,2 т/ч, что составляет 19 – 20 % от общего выхода тяжелых продуктов.

Введение дополнительного технологического узла извлечения изобутилена из  $C_4$ -фракции, отходящей из реактора синтеза ДМД, позволит снизить количество изобутилена, в возвращаемой на дегидрирование фракции, с 15 до 2 %.

## Выводы

1. Установлено, что анионоактивные и неионогенные ПАВ на основе оксиэтилированных алкилфенолов и высших жирных спиртов, а так же сульфэтоксилатов и олефинсульфонатов позволяют повысить скорость реакции конденсации изобутилена с формальдегидом и увеличить селективность процесса по ДМД.

2. На основе исследования поверхностно-активных свойств и адсорбционных характеристик широкого ряда ПАВ показано, что проявляемый положительный эффект анионоактивных и неионогенных ПАВ в реакции конденсации изобутилена и формальдегида, в присутствии ортофосфорной кислоты как катализатора, хорошо согласуется с теорией образования микроэмульсии и микеллярного катализа.

3. Выявлено, что диоксановые спирты, образующиеся при синтезе ДМД как побочные продукты, способствуют увеличению скорости расходования реагентов при одновременном снижении селективности. Установлено, что при проведении синтеза ДМД в присутствии АОС с рециклом в реакционную среду диоксановых спиртов наряду с обеспечением высокой скорости превращения реагентов наблюдается снижение выхода ВПП на 20-25 %.

4. Проведено сравнительное исследование кинетических и термодинамических параметров реакций синтеза метил- и этил-трет-бутиловых эфиров и установлено, что реакционная способность этанола и достигаемые равновесные конверсии изобутилена достаточны для организации процесса получения ЭТБЭ на установке синтеза МТБЭ.

5. На основании комплекса исследований определены оптимальные технологические параметры проведения процесса разложения МТБЭ:  $t - 110-120^\circ\text{C}$ ,  $P - 0,17 - 0,20\text{ МПа}$ , объемная скорость  $- 0,75\text{ час}^{-1}$ , позволяющие достигать выхода изобутилена до 78 – 79 % при селективности разложения эфира выше 98 %.

6. Разработана эффективная технологическая схема процесса получения ДМД, включающая: узел приготовления и подачи водного раствора олефинсульфоната натрия; узел переработки отработанной изобутиленсодержащей  $C_4$ -фракции в МТБЭ с последующим его разложением и рециклом выделенного изобутилена в реактор синтеза ДМД. Реализация данной технологии предполагает снижение расходных коэффициентов по сырью на 9-10 %.

### Публикации в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. Кузьмин, В. З. Поверхностно-активные свойства оксиэтилированных алкилфенолов / В. З. Кузьмин, И. И. Сафарова, Т. М. Прокудина, В. А. Шепелин, Р. Р. Шарифуллин // Журнал прикладной химии. – 2007 – Т. 80, вып. 5. – № 5. – С. 778 – 781.

2. Сафарова, И. И. Разработка процесса выделения изобутилена из угле-

10-  
водородных фракций / И. И. Сафарова, В. З. Кузьмин, Д. Х. Сафин, А. Г. Лиакумович // Катализ в промышленности. – 2008. – № 6. – С.5 – 10.

**Научные статьи в сборниках и материалах конференций, патенты:**

1. Сафарова, И. И. Влияние активирующих добавок на синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана / И. И. Сафарова, В. З. Кузьмин, А. Г. Лиакумович, Д. Х. Сафин, Р. А. Ахмедьянова // Тезисы доклада региональной научно-практической конференции «Современные проблемы химии и защиты окружающей среды». – Чебоксары : 2007. – С. 11.

2. Сафарова, И. И. Синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана в присутствии активирующих добавок / И. И. Сафарова, В. З. Кузьмин, Д. Х. Сафин, А. Г. Лиакумович // Тезисы доклада международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка и нефтехимия – 2007». – Уфа : 2007. – С. 188.

3. Сафарова, И. И. Исследование синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана в присутствии ПАВ // И. И. Сафарова, А. Г. Лиакумович, В. З. Кузьмин, Д. Х. Сафин, Р. А. Ахмедьянова // Материалы докладов научной сессии Казанского государственного технологического университета. – Казань : 2007. – С.54.

4. Сафарова, И. И. Влияние активирующих добавок на синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана в присутствии ПАВ // И. И. Сафарова, В. З. Кузьмин, А. Г. Лиакумович, Д. Х. Сафин, Р. А. Ахмедьянова // Материалы докладов научной сессии Казанского государственного технологического университета. – Казань : 2008. – С.58.

5. Патент 2330848 РФ, МПК С 07 D 319/06. Способ получения 4,4-диметил-1,3-диоксана / Кузьмин В. З., Гильмутдинов Н. Р., Сафин Д. Х., Бурганов Т. Г., Лиакумович А. Г., Милославский Г. Ю., Сахабутдинов А. Г., Сибгатуллин Г. Г., Сафарова И. И., Ахмедьянова Р. А.; патентообладатель ОАО «Нижекамскнефтехим». – № 2007117498/04; заявл. 10.05.2007; опубл. 10.08.2008, Бюл. № 22.

Соискатель



И. И. Сафарова